

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 juillet 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/062293 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 293/00, C08L 53/00, 101/00

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00186

(22) Date de dépôt international :
21 janvier 2003 (21.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/00814 22 janvier 2002 (22.01.2002) FR
02/01765 13 février 2002 (13.02.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : RUZETTE,
Anne-Valérie [FR/FR]; ** (**). CHAUVIN, Florence
[FR/FR]; Université d'Aix Marseille 1 et 3, Bureau UMR
6517, avenue Normandie-Niemen, F-13397 Marseille
cedex 20 (FR). GUERRET OLIVIER [FR/FR]; 6, route
du Lac, F-Mazerolles (FR). BERTIN, Denis [FR/FR];
Résidence de la Bastide Madeleine, Appt. 26, 126,
avenue de la Libération, F-13380 Plan de Cuques (FR).

VUILLEMIN, BRUNO [FR/FR]; 11, rue de Vincennes,
F-64230 Lescar (FR). LEIBLER, Ludwik [—/—]; 29,
avenue de Lamballe, F-75016 Paris (FR). GERARD,
Pierre [—/—]; 6, allée Bellerive, F-64140 Lons (FR).
EDERLE, Yannick [—/—]; 13 Bis, avenue du Château
d'Este, F-64140 Billere (FR).

(74) Mandataire : TREUIL, Claude; Atofina, DCRD/DPI,
4/8, cours Michelet - la Défense 10, F-92091 Paris la
Défense (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING AND USING MATERIALS WHICH ARE REINFORCED AGAINST IMPACT AND WHICH CONTAIN BLOCK COPOLYMERS THAT ARE OBTAINED BY MEANS OF CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF NITROXIDES

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION DE MATERIAUX RENFORCES AU CHOC CONTENANT DES COPOLYMERES BLOCS OBTENUS PAR POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE EN PRESENCE DE NITROXYDES

(57) Abstract: The invention relates to the production and use of block copolymers which are obtained by means of controlled radical polymerisation in the presence of nitroxides for the purpose of reinforcing fragile polymer matrices. The invention offers advantages such as (i) simplicity of copolymer synthesis and use and (ii) fine dispersion of the copolymer molecules in the fragile matrix, which ensures both the transparency of the material and high reinforcement against impact. More specifically, the invention relates to the radical synthesis of block copolymers comprising at least three blocks, which include one block having a glass transition temperature of less than 0 °C and a thermoplastic end block having a glass transition temperature of more than 0 °C, thereby guaranteeing compatibility with the fragile matrix to be reinforced against impact.

(57) Abrégé : L'invention décrit la mise en oeuvre et l'utilisation de copolymères blocs obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxydes dans le but de renforcer des matrices polymères fragiles. Un avantage de l'invention consiste en la simplicité de synthèse et de mise en oeuvre des copolymères. Un autre avantage de l'invention consiste en la dispersion fine des molécules de copolymères dans la matrice fragile qui assure à la fois une transparence du matériau et un bon renforcement au choc. Particulièrement, l'invention décrit la synthèse de copolymères à blocs par voie radicalaire possédant au moins trois blocs dont un bloc possède une température de transition vitreuse inférieure à 0°C et un bloc terminal thermoplastique de température de transition vitreuse supérieure à 0°C assurant la compatibilité avec la matrice fragile que l'on souhaite renforcer au choc.

WO 03/062293 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

**PROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION DE MATERIAUX RENFORCES AU CHOC
CONTENANT DES COPOLYMERES BLOCS OBTENUS PAR POLYMERISATION
RADICALAIRE CONTROLEE EN PRESENCE DE NITROXYDES**

5

La présente invention se rapporte au domaine des matériaux renforcés aux chocs et particulièrement aux matériaux à la fois transparents et renforcés aux chocs et plus particulièrement aux matériaux renforcés aux chocs à l'aide d'un copolymères à blocs.

10 La présente invention décrit la préparation et la mise en oeuvre dans des matrices polymères fragiles thermoplastiques de copolymères à blocs obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxydes stables. Les matériaux ainsi obtenus présentant des propriétés de résistance au choc améliorées.

15 Les résines thermoplastiques résistantes au choc sont obtenues de façon classique par mélange à chaud d'un additif renforçateur choc résultant des étapes de coagulation, déshydratation et séchage d'un latex élastomère, avec les particules de la résine thermoplastique ou polymère "dur", ce qui conduit à ce que l'on appelle un alliage à partir duquel on peut obtenir des articles façonnés par extrusion, injection, compression.

20 La demanderesse vient de trouver une nouvelle classe des matériaux polymères à la fois transparents et résistants aux chocs, ainsi qu'une nouvelle façon de préparer des matériaux polymères résistants aux chocs.

25 Le premier objet de la présente invention concerne des matériaux polymères transparents et résistants aux chocs constitués d'une matrice fragile (I), représentant de 0 à 95% en poids du poids total des matériaux de l'invention dans laquelle est dispersé un copolymère à blocs (II) de formule générale B-(A)_n. Avantageusement la part de la matrice fragile est comprise entre 10 et 85 % en poids.

30 Les matériaux de l'invention peuvent en outre contenir d'autres additifs renforçateurs aux chocs tels que ceux de la marque DurastrengthTM ou MetablendTm, etc
De manière générale la matrice fragile I présente une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à 0°C. Parmi les matrices fragiles qu'il est important de renforcer aux chocs citons en particulier les matériaux à base de polyméthacrylate de méthyl, de polystyrène, de polyfluorure de vinylidène, de polyesters, de polycarbonate, de polychlorure de vinyl, de polyamide, de polyépoxyde, du polyéthylène, du polyacrylonitrile, ou leurs copolymères.
De manière préférentielle la matrice fragile est un polyméthacrylate.

Les copolymères à blocs de l'invention répondent à la formule générale $B-(A)_n$, n étant un entier naturel supérieur à deux de préférence compris entre 2 et 20 et de préférence entre 2 et 8;

où B représente un bloc de polymère constitué de l'enchaînement de motifs monomères polymérisables par voie radicalaire, dont la T_g globale est inférieure à 0°C . La masse molaire moyenne du bloc B est supérieure à 5000 g/mole, de préférence supérieure à 20000 g/mole et encore plus préférentiellement supérieure à 50000 g/mole.

A est un bloc de polymère constitué de l'enchaînement de motifs monomères polymérisables par voie radicalaire, dont la T_g globale est supérieure à 0°C . La masse molaire moyenne de chaque bloc A est comprise entre 10000 g/mol et 10^6 g/mol, de préférence entre 10000 g/mol et 200000 g/mol et de préférence entre 20000 et 100000 g/mol

Les longueurs relatives des blocs A et B sont choisies telles que $n \cdot \text{Mn}(A) / (n \cdot \text{Mn}(A) + \text{Mn}(B))$ soit compris entre 0,5 et 0,95, de préférence entre 0,6 et 0,8 et tel que $\text{Mn}(B)$ soit supérieure ou égale à la longueur d'enchevêtrement moyenne du bloc B.

Où Mn désigne la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère.

Selon l'invention le copolymère à blocs (II) présente un indice de polydispersité compris entre 1,5 et 3, avantageusement compris entre 1,8 et 2,7 et de préférence compris entre 1,9 et 2,5. En revanche le bloc B présente un indice de polydispersité inférieur à 2.

De manière générale A représente au moins 50 % en poids du poids total du copolymère (II) et de préférence entre 60 et 95%.

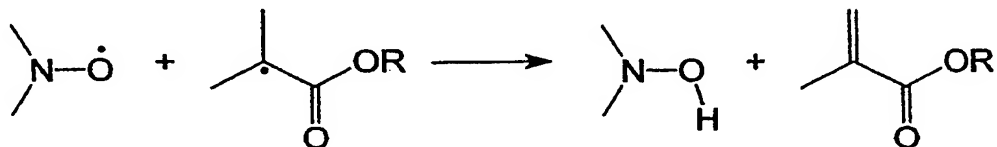
En particulier B est un polyacrylate de température de transition vitreuse inférieure à 0°C , de préférence B contiendra de motifs acrylate de butyle. A est un polymère compatible avec la matrice à renforcer. A titre indicatif pour renforcer le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyfluorure de vinylidène (PVDF) ou le polychlorure de vinyle (PVC) on choisira le PMMA pour A. Pour renforcer les polyesters tels que le polybutylène terephthalate ou le polyéthylène terephthalate, les époxy on choisira A de préférence parmi les polyméthacrylate contenant des motifs méthacrylate de glycidil ou acide méthacrylique et pour renforcer le polystyrène on choisira de préférence le PS pour A.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation des matériaux transparents et résistants aux chocs de l'invention. ce procédé est fondé sur la technique de polymérisation dite "polymérisation radicalaire contrôlée" basée sur l'utilisation des nitroxydes stables. Le schéma général de synthèse est le suivant : on prépare dans un premier temps

par polymérisation en présence d'un nitroxyde bien choisi le bloc B à caractère souple ou

élastomère et dans un deuxième temps, en utilisant le bloc B comme amorceur de polymérisation les branches A à caractère rigide ou thermoplastique.

5 Il est connu que des nitroxydes stables peuvent conduire à la formation par polymérisation radicalaire contrôlée de copolymères blocs (WO 9624620 ;WO 2000071501 A1 20001130, EP 1142913 A1 20011010). Grâce à certaines familles de nitroxydes décrits dans les brevets cités, des copolymères blocs incorporant des motifs aussi difficiles à contrôler par voie radicalaire classique que les acrylates sont
10 décrits. Dans le cas des méthacrylates, il apparaît certaines limitations bien connues de l'homme de l'art telle que la réaction de transfert au nitroxyde (eq 1) qui induit une perte prématurée du contrôle des polymérisations :



(eq 1)

15 Cependant, à partir d'un premier bloc contrôlé par le nitroxyde, il est possible de réinitier une polymérisation radicalaire de méthacrylate qui sera limitée dans son caractère vivant mais n'en conduira pas moins à un copolymère bloc.

Les limitations du caractère vivant se traduisent par un élargissement de la polydispersité du bloc copolymère, comprise entre 1,5 et 2,5 et la demanderesse a découvert que cela avait une incidence sur la morphologie du copolymère à bloc.

20 En effet, des copolymères blocs monodispersés verront des transition de morphologie avoir lieu pour des compositions de bloc copolymère très précises (cf G. Holden & al dans « *Thermoplastic elastomers* » 2^d edition, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna New York, 1996). De ce fait lorsque la proportion du bloc thermoplastique augmente, la morphologie évolue vers une topologie où la phase continue est la phase thermoplastique.

25 Tant que cette situation n'est pas atteinte, le copolymère bloc ne peut être mélangé de manière homogène à une matrice compatible avec le bloc thermoplastique. De ce fait le mélange devient opaque et les propriétés mécaniques en sont très faibles.

30 Comme la synthèse en deux étapes selon un quelconque procédé de polymérisation (masse, solvant, émulsion, suspensions) de bloc copolymères en présence de nitroxydes est très simple à mettre en oeuvre, il était essentiel de trouver les compositions ou les méthodes de synthèse conduisant à des copolymères compatibles avec des matrices thermoplastiques. La demanderesse a découvert que pour des compositions contenant entre

50 % et 95% de phase thermoplastique, de préférence entre 60 % et 85 % de phase thermoplastique, la morphologie des copolymères obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxydes était compatible avec un bon amalgame du copolymère dans des matrices thermoplastiques fragiles.

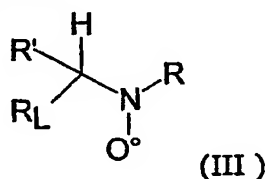
De plus, à la différence du document JP2000198825 A 20000718 dans lequel les auteurs revendiquent l'utilisation de copolymères à blocs obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée en présence de sel de cuivre, à faible indice de polydispersité ($I_p < 1,5$), la demanderesse a trouvé que grâce à la polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxyde, la polymérisation du bloc thermoplastique pouvait avoir lieu en même temps que la polymérisation de la matrice et qu'elle ne nécessitait pas d'isoler préalablement le copolymère bloc. Ainsi, à partir d'un premier bloc fonctionnalisé par des nitroxydes, il est possible d'initier des chaînes thermoplastiques en même temps que d'autres chaînes sont initiées par des amorceurs classiques ou par initiation thermique. Ceci présente deux avantages :

1°-Si la matrice thermoplastique à renforcer au choc est de même composition que le bloc thermoplastique du copolymère, on obtient directement le matériau renforcé.

2°-Si une autre matrice doit être renforcée le fait de rajouter des homopolymères au copolymère blocs permet de fluidifier le copolymère qui sinon présente une trop haute viscosité pour être transformé par extrusion sans subir de dégradation.

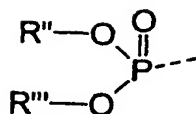
La Demanderesse revendique donc un procédé de fabrication de copolymères blocs compatibles avec des matrices thermoplastiques et la mise en oeuvre de ces copolymères blocs pour fabriquer ces résines plus résistantes à l'impact.

En particulier, le procédé selon l'invention consiste en la synthèse des copolymères en présence de nitroxydes III :



- où R' et R identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, En particulier R et R' seront des groupements tert-butyl

- et où RL est un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, en particulier RL sera un groupement phosphoré et plus particulièrement un groupement phosphonate de formule :



- où R'' et R''' identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino. En particulier R'' et R''' seront des groupements éthyl.

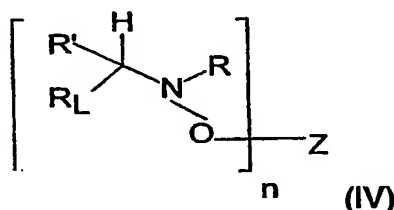
En particulier, les copolymères à blocs sont de formule générale B-(A)_n où B représente un bloc du polymère constitué de l'enchaînement de motifs monomères polymérisables par voie radicalaire en présence de nitroxydes III et dont la Tg globale est inférieure à 0°C. La masse molaire moyenne du bloc B est comprise entre 3000 g/mol et 10⁶ g/mol, de préférence entre 5000 g/mol et 200000 g/mol et de préférence entre 5000 et 100000 g/mol ;

A est un bloc du polymère constitué de l'enchaînement de motifs monomères polymérisables par voie radicalaire en présence de nitroxydes III et dont la Tg globale est supérieure à 0°C. La masse molaire moyenne de chaque bloc A est comprise entre 10000 g/mol et 10⁶ g/mol, de préférence entre 10000 g/mol et 200000 g/mol et de préférence entre 20000 et 100000 g/mol où n est un entier naturel supérieur à deux de préférence compris entre 2 et 20 et de préférence entre 2 et 8 ;

Les longueurs relatives des blocs A et B sont choisies telles que n*Mn(A)/(n*Mn(A)+Mn(B)) soit compris entre 0,5 et 0,95, de préférence entre 0,6 et 0,8 et tel que Mn(B) soit supérieure ou égale à la longueur d'enchevêtrement moyenne du bloc B. La polyméromolécularité du copolymère bloc obtenu est comprise entre 1.5 et 3 de préférence entre 1.8 et 2.7 et encore préférentiellement de 1.9 à 2.5.

Le procédé est caractérisé en ce qu'il consiste :

- 1) Premièrement, à préparer selon une recette classique de polymérisation le premier bloc B en mélangeant au(x) monomère(s) une alcocyamine de formule générale (IV):



où Z est un radical multivalent porteur de fonctions terminales de type styryle ou acryle, les autres radicaux ayant les mêmes significations que ci dessus.

en additionnant au mélange du nitroxyde III dans une proportion allant de 0 à 20 0/0 molaires par rapport aux moles de fonctions alcoxyamines (une alcoxyamine apporte n fonctions alcoxyamine).

5 La polymérisation est effectuée à des températures allant de 60 à 250° C préférentiellement de 90 à 160° C, pour des pressions allant de 0,100 bar à 80 bars de préférence de 0,5 bar à 10 bars.

10 La polymérisation doit être contrôlée, et on arrêtera celle ci de préférence avant 99 % de conversion. Préférentiellement avant 90 % de conversion. Le Bloc B ainsi obtenu est soit utilisé avec le résiduel de monomères soit purifié des monomères par distillation ou lavage et séchage avec un solvant non miscible avec B et miscible avec les monomères utilisés.

15 2) Deuxièmement, le procédé consiste à diluer le premier bloc B obtenu dans le mélange de monomères destinés à former les blocs A. A ce mélange on ajoute entre 0 et 100 équivalent molaire d'initiateur de polymérisation radicalaire classique (de type LuperoxII ou composé azoïque tel que l'AZDN7m). Le choix de ce ratio dépend du compromis viscosité/renforcement au choc que l'on souhaite avoir.

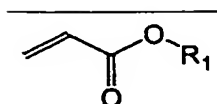
La polymérisation est effectuée à des températures allant de 60 à 250°C préférentiellement de 90 à 160°C, pour des pressions allant de 0,100 bar à 80 bars de préférence de 0,5bar à 10 bars

20 La conversion du monomère varie de 10 à 100 % et le polymère obtenu est séparé des monomères résiduels par évaporation sous vide à des températures allant jusqu'à 250°C et préférentiellement 200°C.

3) Troisièmement,

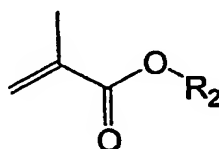
- 25 - ou bien le matériau obtenu est extrudé en présence de la matrice fragile que l'on souhaite voir renforcée au choc : citons en particulier le PMMA, les polyesters de type PET, PBT, le polystyrène, le PVDF, les polyamides, les polycarbonates, le PVC Cette étape d'extrusion peut aussi faire intervenir d'autres additifs en particulier des additifs chocs tels que ceux de la marque DurastrengthT™ ou MetablendT™,
- 30 - ou bien le matériau obtenu est dilué dans un mélange de monomères qui est lui-même polymérisé ensuite. Citons par exemple le styrène, le MAM, les époxydes, les mélanges de diols et de diacide, les précurseurs de polyamides (lactame ou les mélanges, diamine, diacides),
- 35 - on peut aussi utiliser le matériau comme une résine résistante au choc sans mélange.

L'homme du métier sait choisir ses monomères en fonction du bloc souhaité. Parmi les monomères choisis, pur ou en mélange citons les monomères acryliques de formule générale :



où R1 est un atome d'hydrogène, un alkyl contenant de 1 à 40 atome de carbone, linéaire, cyclique ou ramifié éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupement hydroxy (-OH), alcoxy, cyano, amino, epoxy,

5 Une autre famille de monomères de choix est constituée des monomères méthacryliques de formule générale :



où R2 a la même signification que R1.

10 Un autre monomère possible est l'acrylonitrile, les dérivés styréniques, les diènes et de manière générale tout monomère porteur d'une liaison vinylique polymérisable par voie radicalaire.

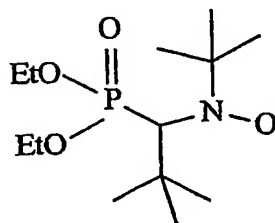
Les matériaux de l'invention peuvent être utilisés dans divers domaines tels que l'industrie automobile, le bâtiment. Ils permettent de fabriquer des articles façonnés résistant au choc, en particulier des plaques, et tout particulièrement des plaques utiles pour former des articles thermoformés sanitaires, tels que baignoires, éviers, receveurs de douche, lavabos, cabines de douche, vasques, etc...

Ces articles façonnés présentent une résistance au choc améliorée tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques, notamment en flexion (module élevé) c'est-à-dire une certaine rigidité.

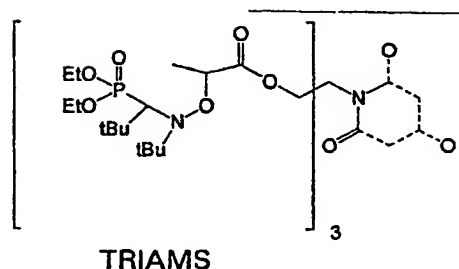
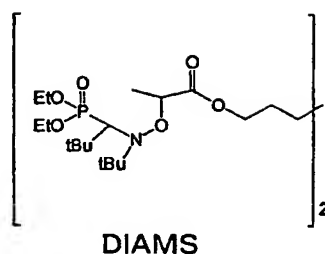
20 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemples :

Le radical libre stable utilisé dans les exemples et référencé SG1 correspond à la formule suivante :



25 Les alcoxyamins DIAMS et TRIAMS cités dans les exemples correspondent aux formules suivantes :



I. Première série : Renforcement aux chocs d'une matrice PMMA par un copolymère B-(A)_n avec n= 2 ou 3

I.1 Préparation des copolymères :

Ci-après est décrit un mode opératoire général de synthèses et de caractérisations.

Les synthèses sont réalisées en deux étapes dans un réacteur en acier d'une capacité utile de 9 litres. Les milieux initiaux sont systématiquement dégazés par des cycles vide-azote avant d'être introduits dans le réacteur, préchauffé à la température réactionnelle.

Le contrôle de la polymérisation de l'acrylate de butyle par exemple en présence des alcoxyamines 1 ou 2 désignés respectivement par DIAMS et TRIAMS a été optimisé à une température T=115°C et en présence d'un excès de SG1 libre de 7 % molaire par fonction alcoxyamine. Nous nous sommes limités à une conversion de 50 %, de façon à conserver un bon caractère vivant des macroamorceurs PABu-SG1 obtenus, le monomère résiduel étant ensuite éliminé par une étape de stripping (70°C sous vide pendant 2 heures)

Dans une deuxième étape, les macroamorceurs di ou trifonctionnels ainsi obtenus ont permis de réamorcer la polymérisation du MMA à 120°C sous pression, de façon à préparer des copolymères à blocs triséquencés et étoilés. Il est important de noter que la conversion en MMA est limitée à cause de réactions de dismutation entre le nitroxyde et les chaînes en croissance. A partir de la synthèse n°2, nous avons opté pour une montée en température par paliers entre 85 et 120°C, ce qui nous a permis de repousser cette limite de 20 à 45%.

Le tableau 1 (Tab 1) résume les conditions opératoires de synthèses du bloc B fonctionnalisé avec un radical libre stable le SG1. Le tableau 2 résume les conditions opératoires relatives à la préparation de 4 copolymères à blocs : polacrylate de butyle pour le bloc B et polyméthacrylate de méthyle pour le bloc A.

I.2 Préparation de la matrice renforcée :

Les mélanges constitués de PMMA et de copolymères renforcateurs aux chocs sont préparés par extrusion à l'état fondue.

I.3 Caractérisations

Les masses molaires et leur distribution ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES), par calibration universelle utilisant des polystyrènes standard et les coefficients de Mark-Houwink du PABu pour les macroamorceurs PABu-SG1, et du PMMA pour les copolymères.

La composition des copolymères en PABu et PMMA a été déterminée par RMN du proton. Les résultats obtenus sont données dans le tableau 3 (Tab 3) en ce qui concerne le bloc B et dans le tableau 4 (Tab 4) en ce qui concerne les copolymères.

Les propriétés mécaniques ont été évaluées par le test bien connu de traction-élongation. Les résultats sont illustrés par la figure N° 1

II. Deuxième série : Préparation in situ d'un PMMA renforcé aux chocs, par la polymérisation d'un mélange (sirop) méthacrylate de méthyle/macroamorceur à base d'Acrylate de butyle et de styrène soit par la technique dite plaque coulée soit en continu.

II.1 Plaque coulée

Etape 1 :

Préparation de copolymère acrylate de butyl/styrène (83/17) en polymérisant jusqu'à 69% un mélange contenant 7,2 kg d'acrylate de butyl, 800 g de styrène, 51 g de TRIAMS et 1,5g de SG1 libre. Le copolymère est récupéré par évaporation des volatils puis dissolution dans 8 kg de méthacrylate de méthyle.

Le macromamorceur obtenu présente les caractéristiques suivantes : 17% en masse de styrène, $M_n = 70000$ g/mol, $M_w = 142000$ g/mol

Etape 2 :

La formulation du sirop de méthacrylate de méthyle employé est la suivante:

Une concentration variable de macroamorceur obtenu selon l'étape 1 : soit 2%, soit 5%, soit 7,5%, soit 10%, soit 20%. en poids du poids total du mélange.

550ppm de Luperox 331-80M.

0.2% en poids du poids total du mélange d'anhydride maléique.

21ppm de gammaterpinène

Les plaques sont introduites en étuve, chauffées à 90°C pendant 16 heures environ et 2 heures en post-polymérisation à 125°C.

Ces exemples montrent (voir tableau 5, Tab5) que l'incorporation d'un copolymère bloc dans une matrice de PMMA de type plaque coulée apporte un renforcement au choc significatif supérieur à la meilleure référence commerciale actuelle.

Ils illustrent aussi le fait que les copolymères blocs obtenus grâce à la chimie des nitroxydes de l'invention peuvent être introduits in situ lors de la polymérisation de la matrice.

5 II.2 Polymérisation en continu

On utilise dans cet exemple un montage constitué de deux réacteurs en cascade, l'un est maintenu à -40°C et sert à alimenter le second en sirop de polymérisation. Le second réacteur est le réacteur de polymérisation à proprement dit.
10 La température de polymérisation est supérieure à 160°C . On introduit le sirop de monomère dans le réacteur de polymérisation avec un débit de 8 kg/h. Dès qu'un taux de solide de l'ordre de 60% est obtenu le milieu de polymérisation est pompé en continu vers une extrudeuse dégazeuse à une température de 230°C . Le matériau est granulé après refroidissement dans un bac à eau.

15 Le sirop de monomère utilisé est le suivant (en proportion massique):

Polyacrylate de butyle, il s'agit du copolymère Flopil 9 décrit précédemment : 15%

Acrylate d'éthyle : 0,6%

Diterdodécyl disulfure 100 ppm

20 Dodécyl mercaptan 0,34%

Luperox 531 : 180 ppm

La température maximale de polymérisation atteinte est de 178°C

Les granulés obtenus ont pour composition finale :

82,5 %PMMA :

25 17,3% d'acrylate (de butyle et d'éthyle)

0,2% de MMA résiduel

Mn = 30000 g/mol (étalon PMMA)

Mw= 85000 g/mol (étalon PMMA)

30 Les mesures de la contrainte au seuil d'écoulement d'un PMMA standard, d'un PMMA renforcé aux chocs et du matériau préparé selon l'invention, réalisées par des essais de compression sur éprouvettes cylindriques suivant la norme ISO 604 ont permis de dégager les valeurs suivantes :

PMMA standard (MC31) : 130 MPa

35 PMMA renforcé aux chocs (produit commercial : le MI7T) : 98 MPa

PMMA renforcé selon l'invention : 96 MPa.

La comparaison des ces résultats montre que le produit selon l'invention a un comportement ductile équivalent à un grade choc standard de PMMA.

REVENDICATIONS

1. Matériaux polymères transparents et résistants aux chocs constitués d'une matrice fragile (I) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 0°C dans laquelle est dispersé un copolymère à blocs (II) de formule générale B-(A)_n, n étant compris entre 2 et 20 de polydispersité comprise entre 1,5 et 3, B étant un bloc polymère à caractère souple de température de transition vitreuse inférieure à 0°C et d'indice de polydispersité inférieur à 2, et A est un bloc polymère à caractère rigide de température de transition vitreuse supérieure à 0°C, A étant de même nature ou compatible avec la matrice.

2. Matériaux selon la revendication 1 caractérisés en ce que le copolymère à bloc a une polydispersité comprise entre 1,8 et 2,7 et de préférence comprise entre 2 et 2.5

3. Matériaux selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisés en ce que la proportion de matrice fragile est comprise entre 0 et 95 %.

4. Matériaux selon la revendication 4 caractérisés en ce que la proportion de matrice fragile est comprise entre 0 et 85 %, et de préférence, comprise entre 10 et 85 %.

5. Matériaux selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisés en ce que la matrice rigide est composée à plus de 50 % en poids d'au moins un polymère choisi dans le groupe contenant le polyméthacrylate de méthyl, le polystyrène, le polyfluorure de vinylidène, les polyesters, le polycarbonate, de polychlorure de vinyl, le polyamide, les polyepoxydes, le polyéthylène, le polyacrylonitrile, ou leurs copolymères.

6. Matériaux selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisés en ce que A représente de 50 à 95 % en poids du poids total du copolymère à bloc II.

7. Matériaux selon la revendication 7 caractérisés en ce que A représente de 60 à 90 % en poids du poids total du copolymère à bloc II.

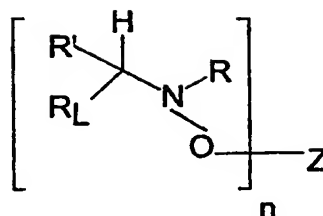
8. Matériaux selon l'une des revendications précédentes caractérisés en ce que B est un polyacrylate de température de transition vitreuse inférieure à 0°C.

9. Matériaux selon l'une des revendications précédentes caractérisés en ce que A est un polyméthacrylate de température de transition vitreuse supérieure à 0°C.

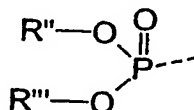
10. Matériaux selon l'une des revendications précédentes caractérisés en ce que le bloc B présente une masse moyenne supérieure à 5000 g/mole, de préférence supérieure à 20000 et encore plus préférentiellement supérieure à 50000 g/mole.

11. Procédé de préparation des matériaux des revendications 1 à 10 consistant

1-Premièrement, à préparer selon une recette classique de polymérisation le premier bloc B en mélangeant aux monomère(s) une alcocyclamine de formule générale :



- où R' et R identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, En particulier R et R' seront des groupements ter butyl
- où RL est un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, en particulier RL sera un groupement phosphoré et plus particulièrement un groupement phosphonate de formule :



- où R'' et R''' identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino. En particulier R'' et R''' seront des groupements éthyl.

où Z est un radical multivalent porteur de fonctions terminales de type styryle ou acryle, les autres radicaux ayant les mêmes significations que ci dessus.

La polymérisation est effectuée à des températures allant de 60 à 250° C préférentiellement de 90 à 160° C, pour des pressions allant de 0,100 bar à 80 bars de préférence de 0,5 bar à 10 bars.

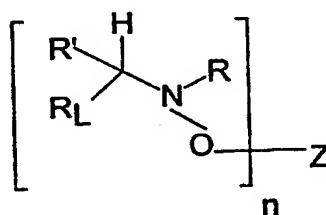
2-Deuxièmement, à diluer le premier bloc B obtenu dans le mélange de monomères destinés à former les blocs A. A ce mélange on ajoute entre 0 et 100 équivalent molaire d'initiateur de polymérisation radicalaire classique (de type LuperoxTM ou composé azoïque tel que l'AZDNTM). Le choix de ce ratio dépend du compromis viscosité/renforcement au choc que l'on souhaite avoir.

La polymérisation est effectuée à des températures allant de 60 à 250°C préférentiellement de 90 à 160°C, pour des pressions allant de 0,100 bar à 80 bars de préférence de 0,5 bar à 10 bars

La conversion du monomère varie de 10 à 100 % et le polymère obtenu est séparé des monomères résiduels par évaporation sous vide à des températures allant jusqu'à 250°C et préférentiellement 200°C.

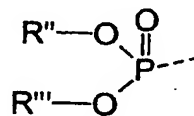
12. Procédé de préparation des matériaux des revendications 1 à 10 consistant en

1-Premièrement, à préparer selon une recette classique de polymérisation le premier bloc B en mélangeant au(x) monomère(s) une alcocyamine de formule générale :



- où R' et R identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, En particulier R et R' seront des groupements ter butyl

- et où RL est un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, en particulier RL sera un groupement phosphoré et plus particulièrement un groupement phosphonate de formule :



- où R'' et R''' identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à formé un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino. En particulier R '' et R''' seront des groupements éthyl.

où Z est un radical multivalent porteur de fonctions terminales de type, les autres radicaux ayant les mêmes significations que ci dessus.

La polymérisation est effectuée à des températures allant de 60 à 250° C préférentiellement de 90 à 160° C, pour des pressions allant de 0,100 bar à 80 bars de préférence de 0,5 bar à 10 bars.

2-Deuxièmement, à diluer le premier bloc B obtenu dans le mélange de monomères destinés à former les blocs A. A ce mélange on ajoute entre 0 et 100 équivalent molaire d'initiateur de polymérisation radicalaire classique (de type Luperox™ ou composé azoïque tel que l'AZDNTI). Le choix de ce ratio dépend du compromis viscosité/renforcement au choc que l'on souhaite avoir.

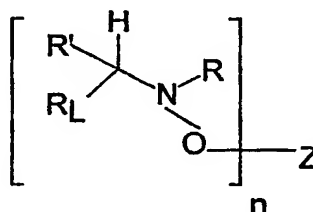
La polymérisation est effectuée à des températures allant de 60 à 250°C préférentiellement de 90 à 160°C, pour des pressions allant de 0,100 bar à 80 bars de préférence de 0,5 bar à 10 bars

La conversion du monomère varie de 10 à 100 % et le polymère obtenu est séparé des monomères résiduels par évaporation sous vide à des températures allant jusqu'à 250°C et préférentiellement 200°C.

3-Troisièmement, à mélanger selon les techniques connus le produit obtenu en 2 et la matrice fragile que l'on souhaite voir renforcée au choc telle que le PMMA, les polyesters de type PET, PBT, le polystyrène, le PVDF, les polyamides, les polycarbonates, le PVC, éventuellement en présence d'autres additifs en particulier des additifs chocs tels que ceux de la marque Durastrength™ ou Metablend™.

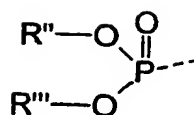
13. Procédé de préparation des matériaux des revendications 1 à 10 consistant en

1-Premièrement, à préparer selon une recette classique de polymérisation le premier bloc B en mélangeant aux) monomère(s) une alcocyamine de formule générale :



- où R' et R identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à former un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino, En particulier R et R' seront des groupements ter butyl

- et où RL est un groupement monovalent de masse molaire supérieur à 16 g/mol, en particulier RL sera un groupement phosphoré et plus particulièrement un groupement phosphonate de formule :



- où R" et R''' identiques ou différents, éventuellement reliés de manière à formé un cycle sont des groupements alkyl possédant entre 1 et 40 atomes de carbone éventuellement substitué par des groupements hydroxy, alcoxy, amino. En particulier R " et R''' seront des groupements éthyl.

où Z est un radical multivalent porteur de fonctions terminales de type, les autres radicaux ayant les mêmes significations que ci dessus,

La polymérisation est effectuée à des températures allant de 60 à 250° C préférentiellement de 90 à 160° C, pour des pressions allant de 0,100 bar à 80 bars de préférence de 0,5 bar à 10 bars.

2-Deuxièmement, à diluer le premier bloc B obtenu dans le mélange de monomères destinés à former les blocs A. A ce mélange on ajoute entre 0 et 100 équivalent molaire d'initiateur de polymérisation radicalaire classique (de type Luperox™ ou composé azoïque tel que l'AZDNT™). Le choix de ce ratio dépend du compromis viscosité/renforcement au choc que l'on souhaite avoir.

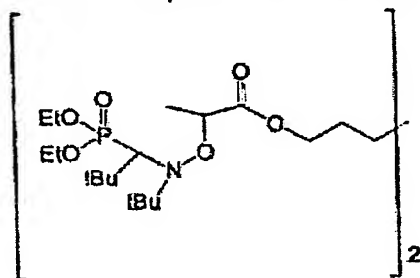
La polymérisation est effectuée à des températures allant de 60 à 250°C préférentiellement de 90 à 160°C, pour des pressions allant de 0,100 bar à 80 bars de préférence de 0.5 bar à 10 bars

La conversion du monomère varie de 10 à 100 % et le polymère obtenu est séparé des monomères résiduels par évaporation sous vide à des températures allant jusqu'à 250°C et préférentiellement 200°C.

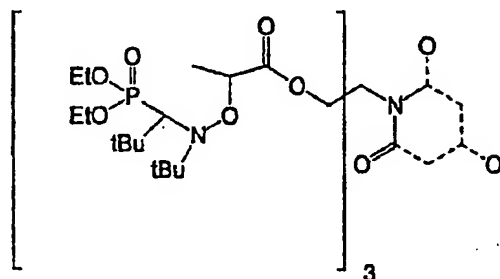
3-Troisièmement à diluer le produit obtenu en 2 dans un mélange de monomères choisis parmi le styrène, le MAM, les époxydes, les mélanges de diols et de diacide, les précurseurs de polyamides

(lactame ou les mélanges, diamine, diacides) et à polymériser l'ensemble comme décrit en 2.

14. Procédé suivant l'une des revendications 11 à 13 caractérisé en ce que l'alcoxyamine utilisée correspond à la formule suivante :



15. Procédé suivant l'une des revendications 11 à 13 caractérisé en ce que l'alcoxyamine utilisée correspond à la formule suivante



5

3 PAGE BLANK (USPTO)

ANNEXES

Tableau 1 : Synthèse de macroamorceurs PABu-SG1

| | DIAMS / TRIAMS* | | SG1 | | ABu | | Mn(th) |
|----------------------|-----------------|----------------------|--------|----------------------|------|----------|--------|
| | m(g) | C(mol/l) | m(g) | C(mol/l) | m(g) | C(mol/l) | |
| PABuFLOPIL6 (DIAMS) | 59,7073 | $1,49 \cdot 10^{-2}$ | 3,1907 | $2,09 \cdot 10^{-3}$ | 3600 | 6,98 | 60000 |
| PABuFLOPIL7 (DIAMS) | 58,0488 | $1,49 \cdot 10^{-2}$ | 2,7919 | $2,09 \cdot 10^{-3}$ | 3500 | 6,98 | 60000 |
| PABuFLOPIL8 (DIAMS) | 54,0488 | $1,49 \cdot 10^{-2}$ | 2,7919 | $2,09 \cdot 10^{-3}$ | 3500 | 6,98 | 60000 |
| PABuFLOPIL9 (TRIAMs) | 69,9200 | $0,99 \cdot 10^{-2}$ | 2,8716 | $2,09 \cdot 10^{-3}$ | 3600 | 6,98 | 90000 |

Tableau 2 : Synthèses des copolymères PABu-SG1

| | PABu-SG1 | | MMA | | Ethylbenzène | | Mn(f=1) (PMMA) |
|---------|----------|----------------------|------|----------|----------------|----------|-------------------|
| | m(g) | C(mol/l) | m(g) | C(mol/l) | m(g) | C(mol/l) | |
| FLOPIL6 | 1800 | $9,81 \cdot 10^{-3}$ | 6250 | 7,16 | 1780 (20 %) | 1,92 | 73000 |
| FLOPIL7 | 1800 | $1,29 \cdot 10^{-3}$ | 6420 | 8,21 | 830 (10 %) | 1,00 | 64000 |
| FLOPIL8 | 1100 | $5,31 \cdot 10^{-3}$ | 6750 | 8,25 | 840 (10 %) | 0,97 | 155200 |
| FLOPIL9 | 1100 | $3,23 \cdot 10^{-3}$ | 6750 | 8,25 | 840 (10 %) | 0,97 | 245500 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Tableau 3 : Caractéristiques des macroamorceurs

| | Conversion Abu% | Mn(théorique) (g/mol) | Mn(SEC) (g/mol) | Mw(SEC) (g/mol) | IP |
|-------------|--------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|------|
| PABuFLOPIL6 | 35 | 21000 | 21000 | 31700 | 1,50 |
| PABuFLOPIL7 | 50 | 30000 | 17800 | 55400 | 3,11 |
| PABuFLOPIL8 | 47 | 28200 | 25300 | 35000 | 1,38 |
| PABuFLOPIL9 | 50 | 45000 | 28000 | 44000 | 1.57 |

Tableau 4 : Caractéristiques des copolymères

| | Conversion MMA% | Mn(th) (g/mol) | Mn(SEC) (g/mol) | Mw(SEC) (g/mol) | IP | % PMMA massique |
|---------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|------|--------------------|
| FLOPIL6 | 20 | 35600 | 44900 | 124200 | 2,70 | 68 |
| FLOPIL7 | 35 | 40000 | 77400 | 170760 | 2,20 | 70 |
| FLOPIL8 | 44 | 93600 | 100200 | 240600 | 2,40 | 80 |
| FLOPIL9 | 40 | 138200 | 87230 | 245900 | 2,8 | 77 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

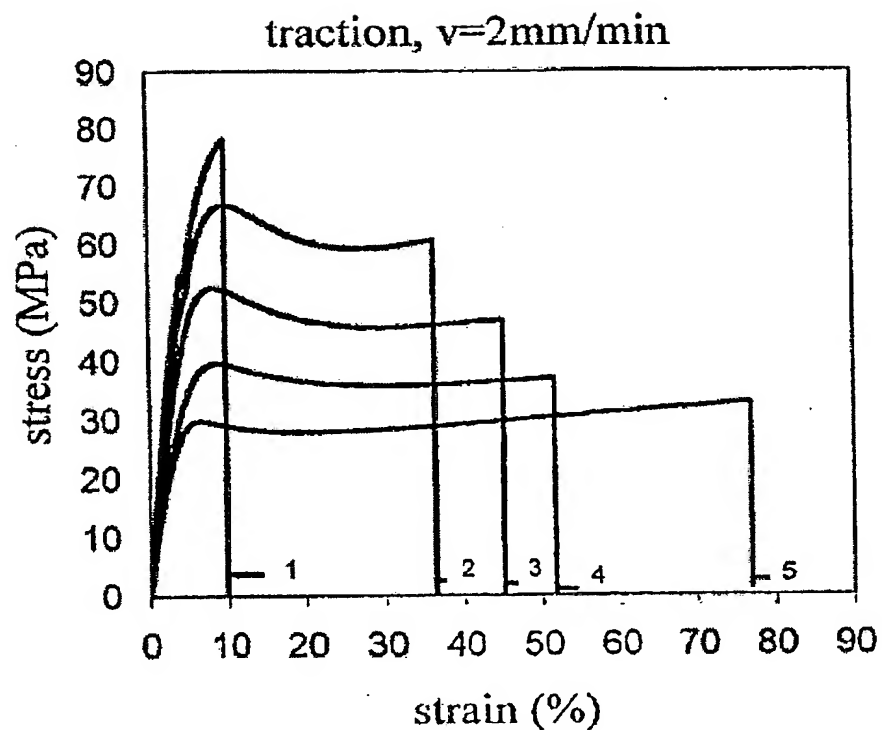


Figure 1 : test de traccio-élongation

Légende :

- (1) Noir V825 (matrice PMMA classique)
- (2) Bleu 25 % de Flopil 9
- (3) Rouge 50 % de Flopil 9
- (4) Vert 75 % de Flopil 9
- (5) Rose 100 % de Flopil 9

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Tableau 5

A. RESULTATS OBTENUS:

| Quantité de PABu | Aspect | Haze | MAM résiduel | Résilience* (en kJ.m^2) |
|------------------|--------|------|--------------|-----------------------------------|
| 2% | +++ | 1.18 | 3.65% | 1.35 ± 0.06 |
| 5% | +++ | 1.59 | 3.32% | 1.78 ± 0.16 |
| 7.5% | +++ | 2.43 | 3.87% | 2.81 ± 0.18 |
| 10% | +++ | 3.52 | 3.45% | 3.62 ± 0.25 |
| 20% | +++ | 5.94 | 2.38% | 6.23 ± 0.25 |

+++ : aucune fleur, pas de bulle, translucide, brillante, lisse.

* : les résultats de choc ont été réalisés sur des éprouvettes entaillées avec un appareillage Charpy non instrumenté, un marteau de 1 Joule et à une vitesse de 2.9m.s^{-1} .

Pour référence, il a été mesuré la résilience d'une plaque coulée non renforcée, et celle d'un grade choc commercial de plaque coulée qui valent respectivement $1.35 \pm 0.03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $1.59 \pm 0.03 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Figure 2 :

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

FR 03/00186

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F293/00 C08L53/00 C08L101/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | US 5 763 548 A (MATYJASZEWSKI KRZYSZTOF ET AL) 9 juin 1998 (1998-06-09) colonne 13, ligne 59 -colonne 14, ligne 29 colonne 17, ligne 52-57; exemples 14,15 --- | 1-10 |
| X | US 5 686 534 A (BAYARD PHILIPPE ET AL) 11 novembre 1997 (1997-11-11) exemples 23,24 --- | 1-10 |
| X | EP 0 947 527 A (GOODRICH CO B F) 6 octobre 1999 (1999-10-06) exemple 5 --- | 1-10 |
| X | FR 2 807 439 A (ATOFINA) 12 octobre 2001 (2001-10-12) page 19, ligne 23 -page 21, ligne 28 --- -/-- | 1-11 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juin 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/07/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Meulemans, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/ISA/210 03/00186

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X | US 6 291 620 B1 (MOAD CATHERINE LOUISE ET AL) 18 septembre 2001 (2001-09-18) revendication 1; exemples 20,21 --- | 1-10 |
| A | US 4 581 429 A (RIZZARDO EZIO ET AL) 8 avril 1986 (1986-04-08) le document en entier --- | 11 |
| A | DE 101 13 209 A (CIBA SC HOLDING AG) 27 septembre 2001 (2001-09-27) page 35, ligne 31-38 ----- | 11 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No
FR 03/00186

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| US 5763548 | A | 09-06-1998 | AU 720512 B2 | 01-06-2000 |
| | | | AU 5306996 A | 16-10-1996 |
| | | | BR 9604887 A | 30-11-1999 |
| | | | CA 2216853 A1 | 03-10-1996 |
| | | | CN 1183107 A | 27-05-1998 |
| | | | EP 0817806 A1 | 14-01-1998 |
| | | | JP 3040172 B2 | 08-05-2000 |
| | | | JP 10509475 T | 14-09-1998 |
| | | | US 6407187 B1 | 18-06-2002 |
| | | | WO 9630421 A1 | 03-10-1996 |
| | | | US 2002193538 A1 | 19-12-2002 |
| | | | US 6512060 B1 | 28-01-2003 |
| | | | US 6541580 B1 | 01-04-2003 |
| US 5686534 | A | 11-11-1997 | FR 2679237 A1 | 22-01-1993 |
| | | | US 5677387 A | 14-10-1997 |
| | | | AT 149532 T | 15-03-1997 |
| | | | CA 2074133 A1 | 20-01-1993 |
| | | | DE 69217756 D1 | 10-04-1997 |
| | | | DE 69217756 T2 | 25-09-1997 |
| | | | EP 0524054 A1 | 20-01-1993 |
| | | | ES 2098472 T3 | 01-05-1997 |
| | | | IE 922322 A1 | 27-01-1993 |
| | | | JP 2604344 B2 | 30-04-1997 |
| | | | JP 5194622 A | 03-08-1993 |
| | | | JP 9110951 A | 28-04-1997 |
| EP 0947527 | A | 06-10-1999 | EP 0947527 A1 | 06-10-1999 |
| FR 2807439 | A | 12-10-2001 | FR 2807439 A1 | 12-10-2001 |
| | | | CA 2343339 A1 | 07-10-2001 |
| | | | CN 1318570 A | 24-10-2001 |
| | | | EP 1142913 A1 | 10-10-2001 |
| | | | JP 2001316409 A | 13-11-2001 |
| | | | US 2002040117 A1 | 04-04-2002 |
| US 6291620 | B1 | 18-09-2001 | AU 4147896 A | 06-06-1996 |
| | | | BR 9510337 A | 02-06-1998 |
| | | | CA 2205031 A1 | 23-05-1996 |
| | | | DE 69517595 D1 | 27-07-2000 |
| | | | DE 69517595 T2 | 15-02-2001 |
| | | | EP 0791017 A1 | 27-08-1997 |
| | | | JP 10508886 T | 02-09-1998 |
| | | | KR 250892 B1 | 01-04-2000 |
| | | | WO 9615158 A1 | 23-05-1996 |
| | | | US 5756605 A | 26-05-1998 |
| | | | AU 715459 B2 | 03-02-2000 |
| | | | AU 4103596 A | 06-06-1996 |
| | | | BR 9510336 A | 02-06-1998 |
| | | | DE 69517996 D1 | 17-08-2000 |
| | | | DE 69517996 T2 | 22-02-2001 |
| | | | DK 791016 T3 | 09-10-2000 |
| | | | EP 0791016 A1 | 27-08-1997 |
| | | | JP 10508885 T | 02-09-1998 |
| | | | NZ 296423 A | 28-02-2000 |
| US 4581429 | A | 08-04-1986 | AU 571240 B2 | 14-04-1988 |
| | | | DE 3486145 D1 | 17-06-1993 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dep. Internationale No
PCT/FR 03/00186

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 4581429 A | | DE 3486145 T2 | 23-09-1993 |
| | | EP 0135280 A2 | 27-03-1985 |
| | | JP 1797643 C | 28-10-1993 |
| | | JP 5006537 B | 26-01-1993 |
| | | JP 60089452 A | 20-05-1985 |
| | | KR 9300892 B1 | 11-02-1993 |
| | | AU 3037884 A | 17-01-1985 |
| DE 10113209 A | 27-09-2001 | AU 2804901 A | 27-09-2001 |
| | | BE 1014058 A5 | 04-03-2003 |
| | | BR 0101108 A | 06-11-2001 |
| | | CA 2341791 A1 | 22-09-2001 |
| | | CN 1319590 A | 31-10-2001 |
| | | DE 10113209 A1 | 27-09-2001 |
| | | ES 2173046 A1 | 01-10-2002 |
| | | FR 2806720 A1 | 28-09-2001 |
| | | GB 2361235 A ,B | 17-10-2001 |
| | | IT MI20010546 A1 | 16-09-2002 |
| | | JP 2001316365 A | 13-11-2001 |
| | | NL 1017635 C2 | 25-09-2001 |
| | | NO 20011436 A | 24-09-2001 |
| | | US 2003065184 A1 | 03-04-2003 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Rec'd PCT/PTO 21 JUL 2004

International Application No.

FR 03/00186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F293/00 C08L53/00 C08L101/00

10/502216

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 5 763 548 A (MATYJASZEWSKI KRZYSZTOF ET AL) 9 June 1998 (1998-06-09) column 13, line 59 -column 14, line 29 column 17, line 52-57; examples 14,15 --- | 1-10 |
| X | US 5 686 534 A (BAYARD PHILIPPE ET AL) 11 November 1997 (1997-11-11) examples 23,24 --- | 1-10 |
| X | EP 0 947 527 A (GOODRICH CO B F) 6 October 1999 (1999-10-06) example 5 --- | 1-10 |
| X | FR 2 807 439 A (ATOFINA) 12 October 2001 (2001-10-12) page 19, line 23 -page 21, line 28 --- | 1-11 |
| | --- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2003

Date of mailing of the international search report

03/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/00186

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 6 291 620 B1 (MOAD CATHERINE LOUISE ET AL) 18 September 2001 (2001-09-18) claim 1; examples 20,21 ---- | 1-10 |
| A | US 4 581 429 A (RIZZARDO EZIO ET AL) 8 April 1986 (1986-04-08) the whole document ---- | 11 |
| A | DE 101 13 209 A (CIBA SC HOLDING AG) 27 September 2001 (2001-09-27) page 35, line 31-38 ----- | 11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

FR 03/00186

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 5763548 | A | 09-06-1998 | AU 720512 B2 | 01-06-2000 |
| | | | AU 5306996 A | 16-10-1996 |
| | | | BR 9604887 A | 30-11-1999 |
| | | | CA 2216853 A1 | 03-10-1996 |
| | | | CN 1183107 A | 27-05-1998 |
| | | | EP 0817806 A1 | 14-01-1998 |
| | | | JP 3040172 B2 | 08-05-2000 |
| | | | JP 10509475 T | 14-09-1998 |
| | | | US 6407187 B1 | 18-06-2002 |
| | | | WO 9630421 A1 | 03-10-1996 |
| | | | US 2002193538 A1 | 19-12-2002 |
| | | | US 6512060 B1 | 28-01-2003 |
| | | | US 6541580 B1 | 01-04-2003 |
| US 5686534 | A | 11-11-1997 | FR 2679237 A1 | 22-01-1993 |
| | | | US 5677387 A | 14-10-1997 |
| | | | AT 149532 T | 15-03-1997 |
| | | | CA 2074133 A1 | 20-01-1993 |
| | | | DE 69217756 D1 | 10-04-1997 |
| | | | DE 69217756 T2 | 25-09-1997 |
| | | | EP 0524054 A1 | 20-01-1993 |
| | | | ES 2098472 T3 | 01-05-1997 |
| | | | IE 922322 A1 | 27-01-1993 |
| | | | JP 2604344 B2 | 30-04-1997 |
| | | | JP 5194622 A | 03-08-1993 |
| | | | JP 9110951 A | 28-04-1997 |
| EP 0947527 | A | 06-10-1999 | EP 0947527 A1 | 06-10-1999 |
| FR 2807439 | A | 12-10-2001 | FR 2807439 A1 | 12-10-2001 |
| | | | CA 2343339 A1 | 07-10-2001 |
| | | | CN 1318570 A | 24-10-2001 |
| | | | EP 1142913 A1 | 10-10-2001 |
| | | | JP 2001316409 A | 13-11-2001 |
| | | | US 2002040117 A1 | 04-04-2002 |
| US 6291620 | B1 | 18-09-2001 | AU 4147896 A | 06-06-1996 |
| | | | BR 9510337 A | 02-06-1998 |
| | | | CA 2205031 A1 | 23-05-1996 |
| | | | DE 69517595 D1 | 27-07-2000 |
| | | | DE 69517595 T2 | 15-02-2001 |
| | | | EP 0791017 A1 | 27-08-1997 |
| | | | JP 10508886 T | 02-09-1998 |
| | | | KR 250892 B1 | 01-04-2000 |
| | | | WO 9615158 A1 | 23-05-1996 |
| | | | US 5756605 A | 26-05-1998 |
| | | | AU 715459 B2 | 03-02-2000 |
| | | | AU 4103596 A | 06-06-1996 |
| | | | BR 9510336 A | 02-06-1998 |
| | | | DE 69517996 D1 | 17-08-2000 |
| | | | DE 69517996 T2 | 22-02-2001 |
| | | | DK 791016 T3 | 09-10-2000 |
| | | | EP 0791016 A1 | 27-08-1997 |
| | | | JP 10508885 T | 02-09-1998 |
| | | | NZ 296423 A | 28-02-2000 |
| US 4581429 | A | 08-04-1986 | AU 571240 B2 | 14-04-1988 |
| | | | DE 3486145 D1 | 17-06-1993 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00186

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4581429 | A | | DE 3486145 T2 | 23-09-1993 |
| | | | EP 0135280 A2 | 27-03-1985 |
| | | | JP 1797643 C | 28-10-1993 |
| | | | JP 5006537 B | 26-01-1993 |
| | | | JP 60089452 A | 20-05-1985 |
| | | | KR 9300892 B1 | 11-02-1993 |
| | | | AU 3037884 A | 17-01-1985 |
| DE 10113209 | A | 27-09-2001 | AU 2804901 A | 27-09-2001 |
| | | | BE 1014058 A5 | 04-03-2003 |
| | | | BR 0101108 A | 06-11-2001 |
| | | | CA 2341791 A1 | 22-09-2001 |
| | | | CN 1319590 A | 31-10-2001 |
| | | | DE 10113209 A1 | 27-09-2001 |
| | | | ES 2173046 A1 | 01-10-2002 |
| | | | FR 2806720 A1 | 28-09-2001 |
| | | | GB 2361235 A , B | 17-10-2001 |
| | | | IT MI20010546 A1 | 16-09-2002 |
| | | | JP 2001316365 A | 13-11-2001 |
| | | | NL 1017635 C2 | 25-09-2001 |
| | | | NO 20011436 A | 24-09-2001 |
| | | | US 2003065184 A1 | 03-04-2003 |